

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATE ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-180866

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl.

B29C 55/14  
C08G 63/183  
C08G 63/189  
C08J 5/18  
// B29K 67:00  
B29L 7:00  
C08L 67:02

(21)Application number : 09-285053

(22)Date of filing : 17.10.1997

(71)Applicant : TORAY IND INC

(72)Inventor : ASAKURA MASAYOSHI  
AEBA MIKA  
TSUNEKAWA TETSUYA  
TSUNASHIMA KENJI

(30)Priority

Priority 08278340 Priority 21.10.1996 Priority country : JP

## (54) LOW HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low heat-shrinkable polyester film good in flatness not generating a problem such as shrinkage, curling or sagging in a use such as OHP or an electric insulating material requiring low heat shrinkability.

SOLUTION: This film is a biaxially oriented polyester film and characterized by that the difference between the average refractive index of this film and that of a non-oriented polyester film is 0.033-0.037 and the refractive index in the thickness direction of the film is 1.500 or more. The heat shrinkage factors of the film in the longitudinal and lateral directions thereof at 150° C for 30min are set to 0.3% or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180866

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I
B 2 9 C 55/14		B 2 9 C 55/14
C 0 8 G 63/183		C 0 8 G 63/183
63/189		63/189
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18
// B 2 9 K 67:00		CFD

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-285053

(22) 出願日 平成9年(1997)10月17日

(31) 優先権主張番号 特願平8-278340

(32) 優先日 平8(1996)10月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 朝倉 正芳

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会 社滋賀事業場内

(72) 発明者 養場 美加

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会 社滋賀事業場内

(72) 発明者 恒川 哲也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会 社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低熱収縮性ポリエステルフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低熱収縮性を必要とするOHPや電気絶縁材料などの用途において、収縮やカール、たるみなどの問題が生じることのない平面性の良好な低熱収縮ポリエステルフィルムとその製造方法が提供される。

【解決手段】 二軸配向されたポリエステルフィルムであって、フィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.033以上、0.037以下であり、かつ、厚み方向の屈折率が1.500以上であり、さらに、フィルムの長手方向、幅方向の150℃で30分の熱収縮率が0.3%以下である低熱収縮性ポリエステルフィルムである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二軸配向されたポリエステルフィルムにおいて、フィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.033以上、0.037以下で、かつ、厚み方向の屈折率が1.500以上であり、さらに、フィルムの長手方向と幅方向の150℃で30分の熱収縮率がいずれも0.3%以下であることを特徴とする低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項2】 示差走査熱量計(DSC)による結晶融解前に現れる微小吸熱ピーク(T<sub>meta</sub>)が融点(T<sub>m</sub>)以下、(T<sub>m</sub>-30)℃以上の範囲であることを特徴とする請求項1記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項3】 熱機械特性試験機(TMA)による昇温および降温時の伸縮量から求めた、フィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線において、ガラス転移点以上、200℃以下の範囲で収縮量微分値(dL/dT)が、0.01%/℃以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項4】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであること特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項5】 二軸配向されたポリエチレンテレフタレートフィルムにおいて、フィルムの平均屈折率が1.611以上、1.615以下であることを特徴とする請求項4記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項6】 ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレートであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項7】 二軸配向されたポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムにおいて、フィルムの平均屈折率が1.681以上、1.685以下であることを特徴とする請求項6記載の低熱収縮性ポリエステルフィルム。

【請求項8】 二軸延伸前の無配向フィルムの平均屈折率と二軸延伸後のフィルムの平均屈折率との差が0.010以上、0.032以下となるように二軸延伸した後、融点(T<sub>m</sub>)以下、(T<sub>m</sub>-30)℃以上の温度で熱処理を施し、熱処理から冷却する工程において、弛緩率が長手方向に2.5%以下、幅方向に5%以下となるようにリラックス処理を施すことを特徴とする低熱収縮性ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二軸延伸されたポリエステルフィルム及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、熱収縮率が小さく、平面性が良好なポリエステルフィルムとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルフィルムは、その物理的お

よび熱的特性に応じて、さまざまな分野で利用されている。特に、縦方向と横方向の二軸方向に延伸されたポリエステルフィルムは、機械的特性などに優れるため、より好ましく用いられている。ポリエステルの中でも、特にポリエチレンテレフタレート(PETとも称する)やポリエチレン-2,6-ナフタレート(PENとも称する)は、その機械的および熱的特性が優れ、また、特にPETは低価格であることなどから、低熱収縮性を必要とする用途、例えば、複写機やプリンタなどに使用されるオーバーヘッドプロジェクタ(OHP)用のシートや製図用原紙、モーターやトランスなどにおける電気絶縁用材料、また、FPC基板用やベイス基板、セラミック工程離型紙、EL原反、リライトカードなどの用途に広範に使用されている。

【0003】ここで、ポリエステルの二軸延伸フィルムは、延伸により分子配向させることで、ヤング率などの機械的特性を向上させたものであるが、このフィルムには延伸による歪が分子鎖に残留するため、加熱されることでこの分子鎖の歪が解放され、熱収縮するという性質をもっている。この熱収縮特性は、包装用のシュリンクフィルムなどへ展開して利用されているが、一般には、この熱収縮特性は障害となることが多い。

【0004】そこで二軸延伸後に、横延伸に用いられるテンタの中で、横延伸に引続き、熱処理(熱固定とも呼ばれる)を行なうことで、この分子鎖の歪を解放することが行なわれているが、一般に熱収縮量がこの熱処理の温度に応じて低下していくが、かかる熱処理だけでは歪を完全に除去することができず、熱収縮が残留するという問題が生じる。従来、この残留歪を除去するために、テンタのレール幅を先細りになるようにして(トウイン、リラックスなどと呼ばれる)、幅方向に若干収縮させるようにして、この残留歪を完全除去する方法が採用されている。

【0005】しかしながら、この方法では、幅方向の熱収縮は除去可能であるが、長手方向の熱収縮を除去することはできない。このため、長手方向の熱収縮を除去する方法について、過去いろいろな方法が検討されている。例えば、特公平4-28218号公報では、テンタのクリップ間隔が徐々に狭くなるようにすることで、長手方向にリラックス処理を行なう方法が提案されている。しかしながら、この方法では、装置上の問題でリラックスの量に上限があり、また、リラックスの量を大きくすると、リラックス処理前のクリップの間隔が広くなり、クリップ把持部と、非把持部の物性のむらが大きくなるという問題があり、熱収縮の低減効果が十分でないという問題が生じる。また、一旦フィルムを巻取った後に、ゆっくりと巻き出しながらオープンで加熱処理し、その際に長手方向に速度差をつけてリラックス処理を行なう方法が行なわれているが、この方法ではフィルムが幅固定されていないため、フィルム面が波打つような状

況が生じて、平面性が悪化するという問題が生じる。また、特公昭60-226160号公報には、フィルムの製造工程中に、オープンによる長手方向のリラックス処理装置を設ける方法が提案されているが、フィルムの製造速度との兼ね合いで、処理温度を高めると、フィルムの平面性が悪化するため、温度をあまり高められず、結果として特に150℃や200℃のような高温にさらされた際の熱収縮が十分に除去されないという問題が生じるため、低熱収縮性、平面性に優れたフィルムが得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる問題を解決し、優れた機械特性などを損なわずに、二軸延伸フィルムの宿命である熱収縮を、長手方向および幅方向ともに十分に低減させ、かつ、平面性の良いポリエステルフィルムを提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、簡単な工程改善によって上記低熱収縮率ポリエステルフィルムを製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の低熱収縮性ポリエステルフィルムは、二軸配向されたポリエステルフィルムであって、フィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.033以上、0.037以下で、かつ、厚み方向の屈折率が1.500以上であり、さらに、フィルムの長手方向と幅方向の150℃で30分の熱収縮率がいずれも0.3%以下であることを特徴とするものである。

【0009】そして本発明の低熱収縮性ポリエステルフィルムは次のような好ましい実施態様を含んでいる。

【0010】(a) 示差走査熱量計(DSC)による結晶融解前に現れる微少吸熱ピーク(Tmeta)が融点(Tm)以下、(Tm-30)℃以上の範囲であること。

【0011】(b) 熱機械特性試験機(TMA)による昇温および降温時の伸縮量から求めた、フィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線において、ガラス転移点以上、200℃以下の範囲で収縮量微分値(dL/dT)が、0.01%/℃以下であること。

【0012】また、本発明の上記低熱収縮性ポリエステルフィルムを製造する方法は、二軸延伸前の無配向フィルムの平均屈折率と二軸延伸後のフィルムの平均屈折率との差が0.010以上、0.032以下となるように二軸延伸した後、融点(Tm)以下、(Tm-30)℃以上の温度で熱処理を施し、熱処理から冷却する工程において弛緩率が長手方向に2.5%以下、幅方向に5%以下となるようにリラックス処理を施すことを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明において、ポリエステルとは、ジオールとジカルボン酸とから縮重合により得られるポリマーであり、ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、などで代表されるものであり、また、ジオールとは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどで代表されるものである。具体的には例えば、ポリメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン-p-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。これらのポリエステルは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、共重合成分としては、例えば、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分が挙げられる。

【0015】本発明において、特にポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル、あるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートを主成分とするポリエステルが機械的強度、耐熱性、耐薬品性および耐久性などの観点から好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレートは、価格が安く最も好ましい。

【0016】また、このポリエステルの中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子および有機粒子などが添加されていてもよい。特に無機粒子や有機粒子は、フィルム表面に易滑性を与え、フィルムの取扱い性を高めるために有効である。

【0017】また本発明のフィルムは、積層構造をとっていることも好ましい。積層構造としては、共押出による積層や塗布による積層などが挙げられる。塗布による積層としては、フィルムを横延伸する前に塗材をフィルムに塗布して、テンタ内で溶媒の乾燥、横延伸および熱処理を行なう方法が好ましく行なわれる。これらの積層構造は、主に、その用途に応じた表面特性を付与するために行なわれる。例えば、インクやトナーなどの易接着性、静電気を抑える帯電防止性など多様な特性の付与が可能である。

【0018】本発明における二軸配向されたポリエステルフィルムとは、フィルムの長手方向と、長手方向と直角な方向(幅方向)に、延伸を行なったフィルムを言う。具体的には、溶融押出しした実質的に無配向なポリエステルフィルムを、長手方向に延伸後に幅方向に延伸する方法、幅方向に延伸後に長手方向に延伸する方法、あるいは、長手方向と幅方向同時に延伸する方法があり、また、長手方向の延伸と幅方向の延伸を複数回組み合わせて行なってもよい。

【0019】本発明においては、ポリエステルからなる

二軸配向フィルムにおいて、フィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.033以上、0.037以下であり、かつ、厚み方向の屈折率が1.500以上であることが必要である。好ましくは、フィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.034以上、

0.036以下であり、厚み方向の屈折率が1.505以上であることが望ましい。屈折率はフィルムの配向状態を示し、熱収縮を押さえるためにはフィルムの面方向の配向を抑え、厚み方向の屈折率を高くする必要がある。ここで平均屈折率とは、フィルムの長手方向と幅方向と厚み方向の屈折率の和を3で除した平均値である。ポリエステルの無配向フィルムとは、配向フィルムを加熱装置を具備したプレス板の間で、フィルムの配向を除去する温度で溶融した後、加圧して100~200 $\mu$ mの厚さのシートとしてプレス機から取りだして、ただちに水槽などで急冷し、配向を消去したフィルムである。具体的には、小片にしたサンプルを真空乾燥した後、プレス機で、加熱溶融する。フィルムの配向を除去する加熱温度としては、PETでは290℃、PENでは32.0℃とし、十分に溶融する時間、例えば5~10分プレス板の間で保持した後、サンプル内の空気を脱気しながら、加圧して所定の厚さのシートにし、さらに5分間保持した後、サンプルを取りだして、ただちに20℃の水中で急冷する。該シートの3軸方向の屈折率を測定して平均屈折率を求める。発明者らが測定した結果、PETの無配向フィルムの平均屈折率は1.578、PENの無配向フィルムの平均屈折率は1.648であり、これらを本発明の無配向フィルムの平均屈折率とする。この値を用いると、本発明の二軸配向PETフィルムの平均屈折率は1.611以上、1.615以下の範囲であり、また二軸配向PENフィルムの平均屈折率は1.681以上、1.685以下の範囲である。

【0020】通常の方法でポリエステルフィルムを製造すると、フィルムの厚み方向の屈折率は1.480から1.500未満になるが、これでは熱収縮の低減が十分にできないため、低熱収縮性に優れたフィルムを得るには、厚み方向の屈折率が1.500以上である必要がある。また、一般に、厚み方向の屈折率を高めるために、延伸条件を弱め、フィルム面の配向を落とす方法が用いられているが、この方法ではフィルムの強度やヤング率を落とすことになる。フィルムのヤング率、低熱収縮性ともに優れたフィルムを得るには、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差が0.033以上、0.037以下である必要がある。

【0021】また本発明においては、フィルムの長手方向および幅方向の150℃で30分の熱収縮率がいずれも0.3%以下であることが必要であり、好ましくは0.1%以下である。熱収縮率が0.3%を超えると、

使用中にフィルムのたるみなどの平面性悪化を招いたり、収縮による締め付けなどの不具合が生じる。特に、最近複写機やプリンター、印刷機などの機械において、高速化のためかなりの熱がかかるものがあり、そのために、150℃といった高温の熱収縮率の小さいフィルムが求められる。

【0022】また、本発明においては、DSCによる微小吸熱ピーク(Tmeta)が融点(Tm)以下、(Tm-30)℃以上の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは(Tm-5)℃以下、(Tm-25)℃以上である。このTmetaはテンタで、熱処理しようとする温度に加熱された熱風などでフィルムを加熱し、その時フィルムが昇温した到達温度であり、微小ピーク(フィルムの融解吸熱曲線と重なる場合はラダーピークとなる場合がある)として観測される。これは熱処理によって形成された結晶構造のうち、DSCでの再加熱によって、不完全な部分が融解するために生じるものである。フィルム延伸歪みを完全に除去するには、フィルムの構造が一部融解するような温度で処理することが好ましい。つまり、二軸配向ポリエステルフィルムのTmetaがTm以下、(Tm-30)℃以上の範囲であることが好ましい。

【0023】なお、フィルムのTmetaと結晶融解温度と重なり、Tmetaが観測できない場合があるが、このような場合はTmをTmetaとした。

【0024】本発明においては、熱機械特性試験機(Thermo Mechanical Analyzerを略して、以下、TMAと言う)による昇温、降温時の伸縮量から求めた、フィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線において、ポリエステルのガラス転移点以上、200℃以下の範囲で、収縮量微分値(dL/dT)が、0.01%/℃以下であることが好ましい。TMAとは、電気炉の中にセットしたフィルムに無荷重あるいは一定の荷重をかけておき、長さの変化を炉の温度を一定速度で昇温あるいは降温しながら測定する装置で、温度変化に伴うフィルムの伸縮量が測定できるものである。

【0025】ここで、一般に、二軸配向フィルムの長手方向についてTMAにより伸縮量を測定した場合の挙動を説明する。フィルムを一定速度で昇温していくと、ポリマの熱膨張によりフィルムが伸長する。この熱膨張は可逆的な挙動であり、温度が下がれば元の長さに戻る。さらに昇温を続けると、ポリマのガラス転移点近傍から、熱膨張に加えて延伸による歪が解放されるため、フィルムの収縮が始める。この収縮は、一旦収縮すると元に戻らない不可逆変化である。次に、ある温度まで昇温してから、一定温度で降温すると、可逆的な熱膨張分が元の長さに戻るため、不可逆変化の部分がフィルムの熱収縮分として観察される。これら一連の挙動を図1に示す。ここで、本発明者らは、二軸配向ポリエステルフィルムの低熱収縮化を図るにあたって、上述の可逆的な伸

縮挙動と不可逆的な収縮挙動を分離する必要があることを見出し、以下のような処理を行った。すなわち、図1において上述の昇温時の測定曲線は、可逆伸縮と不可逆収縮が合わせられたものであり、降温時の測定曲線は可逆伸縮のみが表現されている。

【0026】そこで、TMAからの測定出力を、ADコンバータを介してデジタル値に変換してコンピュータに取込み、数値化した。ここで、昇温曲線と降温曲線の室温における長さを、それぞれ0として、表現し直してから、昇温曲線から降温曲線の値を差引く処理を行なった。この処理により、可逆的な伸縮分が消去され不可逆収縮のみを表した曲線(Lとする)を得ることができる。この曲線を、真の収縮量の曲線と呼ぶことにする。次にこの曲線を、ダグラス・アバキアン法により温度Tで数値微分して、真の収縮量の微分曲線( $dL/dT$ )を得た。この微分曲線により、どの温度でどれだけの収縮が生じているかを調べることができる。すなわち、横軸(温度軸)と微分曲線で囲まれた部分の面積が不可逆的な収縮量になっている。これらの処理の状況を図2に示す。なお、これらの処理方法の詳細は、後述する。

【0027】本発明者らは、フィルムをTMAで測定し上述の処理を行うことにより、フィルムの不可逆的な収縮挙動を解析し、二軸配向フィルムの低熱収縮化には、フィルムの長手方向について、上述の真の収縮量の微分曲線において、そのポリエステルガラス転移点以上200℃以下の範囲で収縮量微分値( $dL/dT$ )が、0.01%/℃以下であることが好ましいことを見出した。すなわち、通常の方法で製造されたフィルムは、図3に示すように、ガラス転移点から150℃の間に一つの $dL/dT$ のピークを有し、また、150℃以上の領域に二つ目のピークを有している。これらは共に0.01%/℃を越えるような大きなピークであり、熱収縮を増大させている。本発明者らは、鋭意検討の結果、ガラス転移点から200℃までの範囲で $dL/dT$ を0.01%/℃以下にする方法を見出し、このような条件を満たすフィルムは熱収縮を非常に低く抑えることができることを見出した。

【0028】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの長手方向と幅方向のトータルヤング率は、フィルムの素材によって異なるが、トータルヤング率が大きい場合(フィルムが高度に配向した場合)、低熱収縮化あるいはフィルムの平面性が阻害されやすくなるので好ましくない。また延伸配向度を低下してトータルヤング率を小さくすると、フィルムの腰が弱く、少量の張力でも伸びやすくなるため、複写機やプリンター、印刷機などで使用した際に、搬送時に機内に詰まったり、搬送後の平面性悪化を招くなどの問題が生じやすくなるので好ましくない。本発明の二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムのトータルヤング率は、7.8GPa以上、11.8GPa以下であることが好ましく、さらに好まし

くは8.3GPa以上、10.8GPa以下である。また本発明の二軸配向ポリエチレン-2,6-フタレートフィルムのトータルヤング率は、10GPa以上、15GPa以下であることが好ましく、さらに好ましくは10.5GPa以上、14GPa以下である。

【0029】本発明における低熱収縮性に優れたポリエステルフィルムの製造方法の例としては、まず、二軸延伸前の無配向フィルムの平均屈折率と二軸延伸後のフィルムの平均屈折率との差が0.010以上、0.032以下となるように、延伸方式、温度、延伸倍率を適宜、選定して二軸延伸した後、熱処理および弛緩処理を施す方法がある。例えば、PETの場合の二軸延伸後のフィルムの平均屈折率としては、1.588以上、1.610以下の範囲が好ましく、PENの場合の二軸延伸後のフィルムの平均屈折率としては、1.658以上、1.680以下の範囲が好ましい。二軸延伸後のフィルムの二軸延伸前の無配向フィルムの平均屈折率と二軸延伸後のフィルムの平均屈折率との差が上記範囲をはずれると、その後の工程である、熱処理および弛緩処理したフィルムの平均屈折率とポリエステルの無配向フィルムの平均屈折率との差を0.033以上、0.037以下、かつ、厚み方向の屈折率を1.500以上にすることが困難になり好ましくない。この時の熱処理ゾーンの加熱温度は、 $(T_m+5) \sim (T_m-35)$ ℃程度(熱処理ゾーンの加熱温度よりフィルムの $T_{meta}$ は低い傾向にある)にし、融点( $T_m$ )以下、 $(T_m-30)$ ℃以上の温度に熱処理を行なうのが好ましく、上記の温度で熱処理を行なうことにより、フィルムの結晶化度が高まり、より好ましい状態のフィルムを得ることができ、上述したような150℃以上の高温領域の熱収縮を抑制することが可能となる。しかしながら、このような熱処理を行なうだけでは、ガラス転移点から150℃における範囲の $dL/dT$ を抑えることは不可能であり、熱処理温度から冷却する工程で、フィルムを定長状態で冷却した場合、冷却時の収縮で残留応力として発生して、ガラス転移点から150℃の範囲に $dL/dT$ のピークとして発現してくる。そこで、このピークを抑え、150℃以下の熱収縮率を抑えるためには、熱処理から冷却する工程において、この冷却に伴う収縮残留応力分を吸収させるように長手方向に2.5%以下のリラックス処理を施すことが好ましい。また、幅方向の熱収縮を抑えるために、幅方向に5%以下のリラックス処理を施すことも好ましい。これらのリラックス処理としては、各種の方法が考えられるが、特に平面性を維持し、熱収縮率を抑えるためには、長手方向については、フィルムをテンタのクリップで把持しながらクリップ間隔を狭めてリラックスを行ない、また、幅方向については熱処理時にテンタのレール幅を狭めてリラックスを行なうことが好ましい。

【0030】次に本発明の製造法について具体的に説明

するが、かかる例に限定されるものではない。ここでは、ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレートを用いた例を示すが、樹脂により、乾燥条件、押出条件、延伸温度などの条件は異なる。まず常法に従って、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールのエステル交換により、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート(BHT)を得た。次にこのBHTを重合槽に移し、攪拌しながら真空下で280℃に加熱して重合反応を進めた。ここで、攪拌のトルクを検出して、

所定のトルクになったところで反応を終了した。  
【0031】次に、重合したポリエチレンテレフタレートのペレットを180℃で5時間真空乾燥した後、270~300℃の温度に加熱された押出機に供給し、Tダイよりシート状に押出す。この熔融されたシートを、ドラム表面温度25℃に冷却されたドラム上に静電気力により密着固化し、実質的に非晶状態の成形フィルムを得る。このフィルムを、80~120℃の加熱ロール群で加熱し縦方向に3~6倍に一段もしくは多段階で縦延伸し、20~50℃のロール群で冷却する。続いて、テンタに導いてこのフィルムの両端をクリップで把持しながら、80~140℃に加熱された熱風雰囲気中で予熱し、横方向に3~6倍に横延伸し、平均屈折率が1.588以上、1.610以下となる二軸延伸フィルムを得る。

【0032】ここで、本発明においては、150℃以上におけるdL/dTのピークを抑え、150℃以上の高温部の熱収縮を抑えるために、ポリエチレンテレフタレートの場合には、225℃~255℃の温度で熱処理を行うことが好ましい。次いで、120~210℃の温度範囲の冷却ゾーンに導き、この冷却区間においては、幅方向に5%以下のリラックス処理を行ない、この後、長手方向に2.5%以下のリラックス処理を行なうことが好ましい。このようにして得たフィルムを室温まで徐冷して巻き取ることで、フィルムのヤング率を落とさずに、低熱収縮性、平面性に優れた本発明のフィルムを得た。

#### 【0033】

##### 【物性値の評価法】

##### (1) 平均屈折率、厚み方向の屈折率

株式会社アタゴ製のアップ屈折率4型を用い、接眼レンズ部に偏光板を挿入して、屈折計のプリズムにヨウ化メチレンを1滴垂らして、屈折率1.74の測定用プリズムを乗せて、サンプルの長手方向、および、横方向からの測定を行ない、また、サンプルの表裏面両面から測定を行ない屈折率を求めたものであり、厚み方向の屈折率とは、それぞれの方向、面から測定された厚み方向の屈折率の平均値を採用し、また、平均屈折率とは、長手方向、横方向、厚み方向の屈折率の平均値を採用した。また、屈折率が大きすぎてこの屈折計で測定できない場合

は、王子計測機器(株)製 OPTICAL BIREFRINGENCE ANALYZER KOBRA-21ADH型で測定した。あらかじめ、アップ屈折計で測定した基準サンプルを用い、アップ屈折計の測定値と同調するように調整する。

【0034】(2) 150℃、30分の熱収縮率  
幅10mm、長さ250mmにサンプリングした試料に、約200mm間隔で点を打ち、その間隔の長さを定規により測定し、これをL<sub>0</sub>(mm)とする。このサンプルを、150℃に加熱されたオープン中で30分間処理し、その後、室温で2時間冷却した後、再び、点の間隔を定規で正確に測定し、これをL<sub>1</sub>(mm)とする。熱収縮率を次式で求め、n数5で測定し、その平均値を採用した。

#### 【0035】

熱収縮率 =  $(L_0 - L_1) / L_0 \times 100 (\%)$

##### (3) トータルヤング率

オリエンテック(株)製フィルム強伸度自動測定装置テンシロンAMF/RTA-100を用いて、幅10mm、試長100mm、引張速度300mm/分にて、フィルムの長手方向、幅方向について引張試験を行ない、応力-伸びの曲線の初期の立ち上がり部の接線からヤング率を求め、長手方向と幅方向のヤング率の和をトータルヤング率とした。

##### 【0036】(4) 熱特性

示差走査熱量計として、セイコー電子工業株式会社製“ロボットDSC-RDC220”を用い、データ解析装置として、同社製“ディスクセッション”SSC/5200を用いて、サンプル約5mgを採取し、室温から昇温速度20℃/分で300℃まで加熱していく過程でT<sub>meta</sub>、T<sub>m</sub>を測定した。引き続き300℃で5分間保持した後、液体窒素で急冷し、昇温速度20℃/分でT<sub>g</sub>を測定した。融解のピークに付随するT<sub>meta</sub>が観測しにくい場合は、データ解析部にてピーク付近を拡大し、ピークを読みとった。

【0037】(5) TMAによる真の収縮量の微分曲線  
サンプルを幅2mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工株式会社製TMA TM-3000および、加熱制御部TA-1500にセットした。ここで、伸縮量の出力を記録計に描かせるとともに、カノーバス電子株式会社製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気株式会社製パーソナルコンピュータPC-9801にデータを取込むように設置した。ここで、荷重を1gかけ、室温から昇温速度10℃/分でTMAを昇温し、200℃まで昇温したら、10℃/分で室温まで降温した。この際の昇、降温時の伸縮量を、1℃ごとにパーソナルコンピュータに取込み、このデータを、ロータス株式会社製表計算ソフト1-2-3に取込んだ。このデータを表計算ソフト上で、昇温時のデータ、および、降温時のデータそれぞれを、30℃におけ



る伸縮量の値を0%として、各温度における値を、30℃からの伸びあるいは縮み量(試長15mmで割って100を掛けて、%表示とする)に変換する。このときの昇温時の伸縮量を $L_u$ (%)、降温時の伸縮量を $L_d$ (%)として、 $L = L_u - L_d$ (%)を各温度で計算して、 $L$ を真の収縮量とした。次に、この $L$ を温度 $T$ によって、表計算ソフト上で数値微分した。数値微分の方法は、ダグラス・アバキアン法(例えば、平田、須田、竹本著、「パソコンによる数値計算」株式会社朝倉書店34頁に記載)により行なった。

【0038】なお、 $L$ においてノイズなどによる細かい変動が大きい場合には、5℃ずつの移動平均を取り、スムージングしてから微分処理を行なった。移動平均とは、例えば、 $T_1$ における $L$ の値を、 $(T_1 - 2) \sim (T_1 + 2)$ ℃までの5点の $L$ の平均値で表す方法である。

#### 【0039】(6) 平面性

富士ゼロックス株式会社製複写機「Vivace 500」において、A4サイズにカットした厚み約100μmのフィルムの複写機通過前と通過後の平面性を、フィルムを台の上に広げて、目視で判断した。

#### 【0040】

○：湾曲部分が見られないもの

△：湾曲部分が3箇所以下であるもの

×：湾曲部分が3箇所以上を越えるもの

#### 【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 【0042】実施例1

極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(ガラス転移点温度78℃)のペレットを180℃で5時間真空乾燥した後に、270℃～300℃に加熱された押出機に供給し、Tダイよりシート状に成形した。さらにこのフィルムを表面温度25℃の冷却ドラム上に静電気力で密着固化して未延伸フィルムを得た。

【0043】この未延伸フィルムを、80～120℃の加熱ロール群で加熱し縦方向に3.3倍一段階で縦延伸し、20～50℃のロール群で冷却した。続いて、テンタへ導き、そのフィルムの両端をクリップで把持しながら、90℃の温度に加熱された熱風雰囲気中で予熱し、95℃の温度の熱風雰囲気中で横方向に3.5倍に横延伸し、平均屈折率が1.595の二軸延伸フィルムを得た。

【0044】このようにして二軸延伸されたフィルムをそのまま、テンタ中で引続き、250℃の温度で熱処理を行ない、熱処理後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に3%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に2.5%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二

軸延伸フィルムを得た。

【0045】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図4の曲線1に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で収縮のピークが見られず、熱収縮率も小さなフィルムが得られた。また、平面性も良いフィルムを得ることができた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace 500に通したところ、カールや部分的なたるみなどの見られない、平面性の良い状態で、排出された。

#### 【0046】比較例1

実施例1と同様にして縦延伸、横延伸を施した平均屈折率が1.595のフィルムを、テンタ中で引続き、220℃の温度で熱処理を行った後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200℃～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に3%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に2.5%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0047】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図4の曲線2に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から、200℃までの範囲で、100～140℃にはピークは認められないが、170℃以上に大きなピークが見られた。また、平面性は比較的良好な状態で採取できたが、熱収縮率は大きかった。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace 500に通したところ、カールが大きく面内に部分的なたるみが発生した。

#### 【0048】実施例2

実施例1と同様にして縦延伸、横延伸を施した平均屈折率が1.595の二軸延伸フィルムをテンタ中で引続き、250℃の温度で熱処理を行った後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200℃～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に1%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に2.5%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0049】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図4の曲線3に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で、収縮のピークが見られず、熱収縮率も小さく、比較的平面性のよい状態で得られた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace 500に通したところ、カールや部分的なたるみが若干発生したが、比較的平面性の良い状態で得られた。

#### 【0050】実施例3

実施例1と同様にして、縦延伸、横延伸を施した平均屈折率が1.595の二軸延伸フィルムを、テンタ中で引続き240℃の温度で熱処理を行ない、熱処理後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に3%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に1%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0051】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図4の曲線4に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で、実施例1に比較すると、130℃付近と、200℃近傍にピークが見られるが、まだ、十分に小さなピークであった。また、熱収縮率も小さく、平面性も良好なフィルムが得られた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace500に通したところ、カールや部分的なたるみなどが発生した。

#### 【0052】実施例4

実施例1と同様にして縦延伸、横延伸を施した平均屈折率が1.595の二軸延伸フィルムを、テンタ中で引続き、240℃の温度で熱処理を行った後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200℃～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に5%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に1.5%のリラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0053】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図5の曲線5に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で、実施例1に比較すると、130℃付近にピークが見られるが、まだ十分に小さいピークであった。また、熱収縮率も小さく、平面性もよい状態で得られた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace500に通したところ、カールや部分的なたるみがそれほど小さくなく、比較的平面性の良い状態であった。

#### 【0054】比較例2

実施例1と同様にして縦延伸、横延伸を施した平均屈折率が1.595の二軸延伸フィルムを、テンタ中で引続き、250℃の温度で熱処理を行ない、熱処理後、特にリラックス処理を施すことなく、120℃の温度まで徐冷した後、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0055】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図5の曲線6に示すとおりであり、物性

は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で、100～140℃付近に大きなピークが観られたが、160℃以上には、特にピークは認められなかった。また、リラックス処理が施されていないため、熱収縮率は大きい。平面性は比較的良好な状態で採取できた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace500に通したところ、カールが大きく、面内に部分的なたるみが発生した。

#### 【0056】比較例3

実施例1と同様にして、縦、横の延伸倍率を縦方向に、2.5倍、横方向に3.0倍に変更して得られた、平均屈折率が1.581の二軸延伸フィルムを、テンタ中で引続き、250℃の温度で熱処理を行なった後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200℃～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に3%、また、テンタのクリップの間隔を縮めて長手方向に2.5%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0057】得られたフィルムの長手方向の真の収縮量の微分曲線は、図5の曲線7に示すとおりであり、物性は表1および表2のとおりであった。ガラス転移点から200℃までの範囲で収縮のピークが見られず熱収縮率は小さいが、分子配向が弱い。平均屈折率が低く、また、ヤング率も低い。フィルムに腰がなく、平面性の悪化が若干見られた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace500に通したところ、カールや、面内に部分的なたるみが発生した。

#### 【0058】実施例5

極限粘度0.65のポリエチレン-2、6-ナフタレート（ガラス転移点温度124℃）のペレットを180℃ので5時間真空乾燥した後、290℃～310℃に加熱された押出機に供給し、Tダイよりシート状に成形した。さらにこのフィルムを表面温度25℃の冷却ドラム上に静電気で密着固化して未延伸フィルムを得た。

【0059】この未延伸フィルムを、130～150℃の加熱ロール群で加熱し縦方向に4.0倍一段階で縦延伸し、20～50℃のロール群で冷却した。続いて、テンタへ導き、このフィルムの両端をクリップで把持しながら、130℃の温度に加熱された熱風雰囲気中で予熱し、135℃の温度の熱風雰囲気中で横方向に3.8倍に横延伸し、平均屈折率が1.680の二軸延伸フィルムを得た。

【0060】このようにして二軸延伸されたフィルムをそのまま、テンタ中で引続き、250℃の温度で熱処理を行ない、熱処理後、一旦200℃の温度まで緊張下で冷却し、200～120℃の温度範囲の冷却区間でテンタのレール幅を縮めて幅方向に2.5%、また、テンタ

のクリップの間隔を縮めて長手方向に1.5%リラックス処理を施し、テンタから取出し、フィルムの両端部のエッジ部分をトリミングして巻きとり、厚み100 $\mu$ mの二軸延伸フィルムを得た。

【0061】得られたフィルムの物性は表1および表2のとおりであった。長手方向の真の収縮量の微分曲線では、ガラス転移点から200℃までの範囲で収縮のピークが見られず、190~200℃の高温領域のdL/d\*

【表1】

	延伸倍率 (倍)		T <sub>m</sub> (℃)	T <sub>meta</sub> (℃)	リラックス率 (%)		熱収縮率 (%)	
	長手 方向	横 方向			長手 方向	横 方向	長手 方向	横 方向
実施例1	3.3	3.5	256	247	2.5	3	0.1	0
比較例1	3.3	3.5	256	217	2.5	3	0.6	0.1
実施例2	3.3	3.5	256	246	2.5	1	0.2	0.2
実施例3	3.3	3.5	255	236	1	3	0.3	0
実施例4	3.3	3.5	255	236	1.5	5	0.2	-0.1
比較例2	3.3	3.5	255	246	0	0	0.6	1.4
比較例3	2.5	3.0	255	247	2.5	3	0.3	0
実施例5	4.0	3.8	267	247	1.5	2.5	0.1	0

【表2】

\* Tは0.003%/℃と小さいものであった。熱収縮率が小さく、平面性の良いフィルムを得ることができた。このフィルムをA4版に切り、富士ゼロックス株式会社製複写機Vivace500に通したところ、カールや部分的なたるみなどの見られない、平面性の良い状態で、排出された。

【0062】

【表1】

17  
【表2】

18

	屈折率			ポリア ンゲ率 (GPa)	平面性	
	二軸延伸後 平均	熱処理後 平均	厚み方向		複写機通過 前	後
実施例1	1.595	1.613	1.506	9.91	○	○
比較例1	1.595	1.610	1.498	9.95	△	×
実施例2	1.595	1.613	1.504	9.91	○	△
実施例3	1.595	1.612	1.502	9.92	○	△
実施例4	1.595	1.612	1.503	9.86	△	△
比較例2	1.595	1.613	1.504	9.98	△	×
比較例3	1.581	1.604	1.508	7.65	△	×
実施例5	1.680	1.682	1.509	13.15	○	○

## 【0063】

【発明の効果】本発明によれば、熱収縮率が小さく平面性の良いポリエステルフィルムを簡易な製造方法にて得ることができ、低熱収縮性を必要とするOHPや電気絶縁材料などの用途において、収縮やカールやたるみなどの問題が生じることのない材料を提供することが可能になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 TMAにおける、熱膨張、熱収縮の挙動を示した図である。◎

【図2】 TMAの測定曲線から、真の収縮量の微分曲線を求める処理を示した図である。◎

【図3】 通常の方法で製造された二軸延伸フィルムをTMAで測定し、真の収縮量の微分曲線に変換した図である。◎

【図4】 実施例1～3と比較例1のフィルムの長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線を表した図である。◎

【図5】 実施例4と比較例2、3のフィルムの長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線を表した図である。

## 【符号の説明】

1： 実施例1の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

2： 比較例1の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

3： 実施例2の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

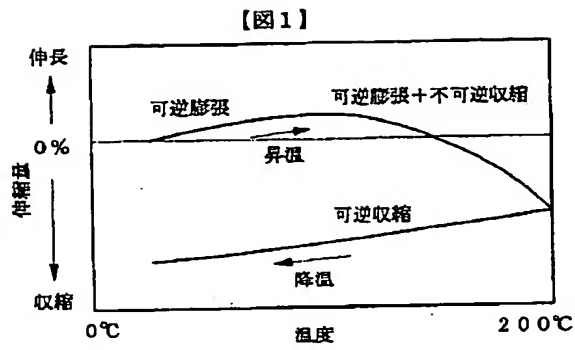
4： 実施例3の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

5： 実施例4の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

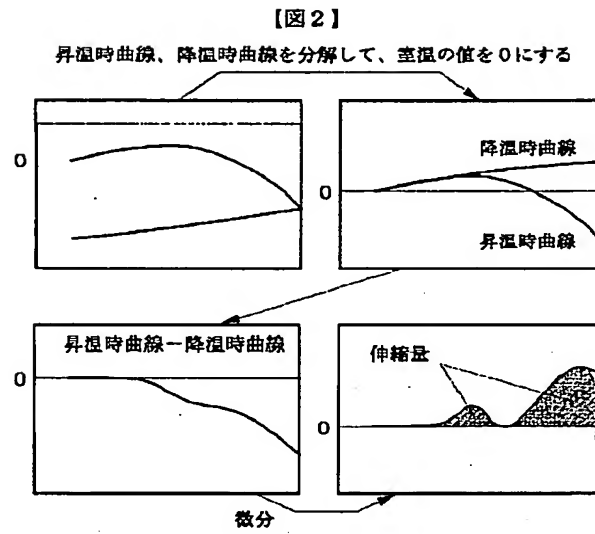
6： 比較例2の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

7： 比較例3の長手方向のTMAによる真の収縮量の微分曲線

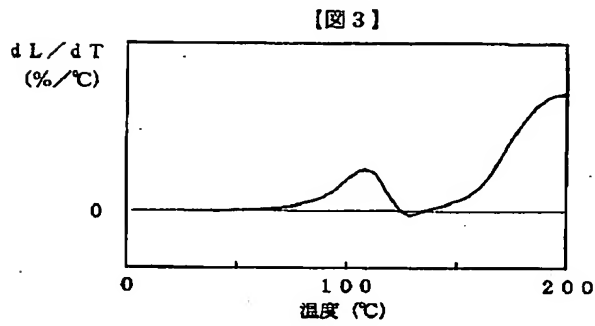
【図1】



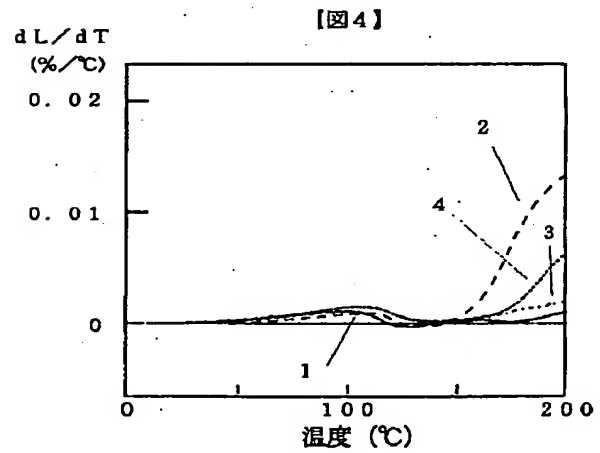
【図2】



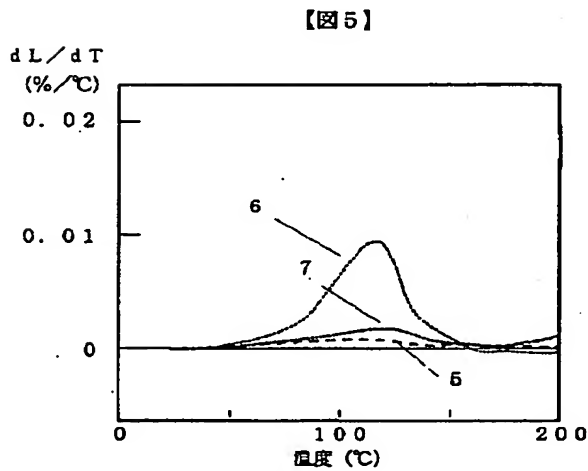
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 67:02

(72)発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会 社滋賀事業場内